CERTIFICATE OF N Applicant(s): Toshimich	Docket No. 2003JP323		
Serial No. 10/575,338	Filing Date April 10, 2006	Examiner To Be Assigned	Group Art Unit 1752
	M OR ULTRATHICK FILM RES		PLIFICATION TYPE
AN 0 8 2007			
I hereby certify that this	S JP 55-73045 A - 8 Pages	(Identify type of correspondence)	·
is being deposited wit	h the United States Postal Serv	rice as first class mail in an	envelope addressed to: The
Commissioner of Pate	nts and Trademarks, Washingto	n, D.C. 20231-0001 on	January 5, 2007 (Date)
MARIA T. SANCHEZ (Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence) (Signature of Person Mailing Correspondence)			

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (JP)

10 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭55-73045

Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	❸公開 昭和55年(1980)6月2日
G 03 C 1/72		6791—2H	
G 03 F 7/08	103	7267—2H	発明の数 2
H 01 L 21/302		6741-5F	審査請求 未請求
G 03 C 1/52			

(全 8 頁)

②特 願 昭54-142141

②出 願 昭54(1979)11月5日

優先権主張 ②1978年11月4日③西ドイツ (DE)のP2847878.6

②発明者パウル・シュタールホーフェンドイツ連邦共和国ヴィースパー

デン・ヴアルター・ギーゼキン グ・シユトラーセ28

⑪出 願 人 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン80

ھ

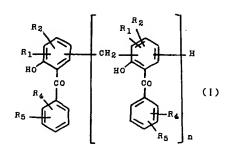
明 細 碧

1 発明の名称感光性混合物及び該混合物を含有する複写材

2 特許請求の範囲

- 1. a) 感光性化合物としての1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸又は1,2-ナフトキノンジアジドカルボン酸のエステル又はアミド、
 - b) アルカリ水格液に可格の水不格性フェ ノール樹脂及び
 - c) 少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族ケト化合物を含有する 感光性混合物において、芳香族ケト化合物が ヒドロキシペンプフェノンとホルムアルデヒ ドとの縮合生成物であることを特徴とする、 級光性混合物
- 2. 縮合生成物が一般式(1):

20



[式中、 R₁、 R₂、 R₄ 及び R₅ はそれぞれ水 素原子を装わすか又は OH 基を裂わし、 n は 1~10 の数を実わす]で示される縮合生成 物に相当する、特許請求の範囲第 1 項記載の 感光性混合物

- 5. 縮合生成物を非揮発性成分の重量に対して 3~20重量多の量で含有する、特許請求の 範囲第1項配載の感光性混合物
- 4. ヒドロキシペングフェノンが1分子中に少なくとも2個のヒドロキシ基を含有する、特許球の範囲第1項記載の感光性混合物
- 5. ヒドロキシペングフェノンが2,3,4-

(2)

トリヒドロキシ・ベンザフェノンである、特許球の範囲第4項記載の感光性混合物

- 6. 層支持体と、
 - a) 感光性化合物として 1 , 2 ナフトキノンジアジドスルホン酸又は 1 , 2 ナフトキノンジアジドカルボン酸のエステル又はアミド、
 - ·b) アルカリ性水溶液に可俗の水不溶性フェノール樹脂及び
 - c) 少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族ケト化合物

を含有する感光層とからなる感光性複写材料 において、芳香族ケト化合物がヒドロキンペ ングフェノンとホルムアルデヒドとの縮合生 成物であることを特徴とする感光性複写材料

3 発明の詳細な説明

本発明は、石版印刷板、復写ラッカ及び酸類似物の製造に好適なポジ作業する感光性混合物に関する。

像に応じて露光された範囲が現像液に可溶性

(3)

زتخ

明 細 番 に 記載されているように、一定の 複楽環式 化 合物、 例 えば 2 - ア ザンクロプナン・2 - オン、 インドール、キナグリン及びテトラザールの添加によつて上昇させることができる。また、この分類系も上記した場合と同様の 極端に狭い 現像範囲を有するにすぎない。

特公昭 4 6 - 4 2 4 4 9 号には、写真感光度を上昇させるための種々の添加剤、例えばトリフェニルメタン染料、ベンズアルデヒド - m - トリルヒドラゲン、ハロゲン化炭化水素及びアグ染料が配載されているが、これらの化合物は顕著な作用を有しない。

破後に、西ドイツ国等許公開公報第 2657922 号には、同じ目的に対する環式酸無水物の添加削が記載されている。また、この場合も、感光 度の明らかな上昇は現像抑制剤のコストに対し てのみ達成される。

従つて、本発明の課題は、0-ナフトキノンジアジド化合物及びアルカリ可溶性フェノール 関脂を含有する感光性混合物の感光変を、この 特開昭55-73045(2)

となり、露光されてない範囲が不裕である感光 性混合物ないしはこの形式の複写材料は久しく 公知である。この種の材料の製造に関しては実 地においてなかんずく。 - キノンジアジドを有 する層がなおアルカリ可溶化基を有する樹脂、 例えばフェノール樹脂を含有する感光性化合物 として使用される。

電子ピームに対するの・ナフトキノンジアジ ド膜の感光度は、米国特許第3661582号

.(4)

20

際他の重要な性質に不利に影響を与えることな しに改善することである。

本発明は、

- a) 感光性化合物としての 1 , 2 ナフトキ ノンジアジドスルホン酸又は 1 , 2 - ナフトキ ノンジアジドカルポン酸のエステル又はアミド、
- b) アルカリ性水溶液に可容の水不俗性フェ ノール樹脂及び
- c) 少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族ケト化合物を含有する感光性混合物から出発する。

本発明による混合物は、芳香族ケト化合物が ヒドロキンペングフェノンとホルムアルデヒド との組合生成物であることを特徴とする。

西ドイツ国特許公開公報第2547905号には、ことに記載した種類の、特にポリヒドロキシペンプフェノンを含有する感光性複写材料が記載されている。酸化合物は、ホルムアルデヒドと縮合せず、支持体への層付着を改善するために添加される。これと関連して、感光度を

高めることは問題ではない。

本発明による混合物及びそれから形成された 復写層に含有される芳香族ケト化合物は、ペン グフェノン単位がメチレン架橋によつて互いに 結合されている、ヒドロキンペングフェインと ホルムアルデヒドとの重縮合生成物である。と の場合、少なくとも1個のOH 基はカルポニル 落を有するに原子に隣接していなければならな い。この優れた縮合生成物は、一般式(1):

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & R_2 \\
R_1 & R_2 \\
R_2 & R_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & R_2 \\
R_3 & R_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_4 & R_5 \\
R_5 & R_5
\end{array}$$

で示すことができ、この場合 R₁ 、 R₂ 、 R₄ 及 び R₅ はそれぞれ水紫原子を表わすか又は OH

(7)

 ν ,

酸性触媒としては、例えば塩酸、蓚酸又は p
- トルオールスルホン酸が好適である。

爪縮合するためには、反応混合物を若干の時間、例えば1時間70.℃~100℃に加熱する。一般には縮合生成物は反応器液から生じ、他の場合には比較的類い液状混合物を攪拌下に過剰 その氷水中に少しずつ流し込み、常法で後処理する。 特開昭55-73045(3)

基を表わし、nは1~10の数を表わす。

ペンサフェノン単位は、この製造から明らか なように場合によつては2つのメチレン架橋に よつて互いに結合していてもよい。

ホルムアルデヒドとの反応に好適なヒドロキシペンプフェノンは、フェノール核に少なくとも 1 つの自由な 0 - 又は p 位を有するものである。ホルムアルデヒドとの超合後に磁加削として本発明による混合物に特に好適であるヒドロキシペンプフェノンの例は、次のものである:

2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ - ペンザフェノン、

2,4-ジヒドロキシ・ペングフェノン、

2 , 4 , 6 - トリヒドロキシ - ペンザフェノン、

2 , 3 , 4 , 4' - テトラヒドロキシ・ペング フェノン、

2 , 2' , 4 , 4' - テトラヒドロキシ・ペンザ .フェノン、

2 , 4 , 4' - トリヒドロキシ - ベンザフエノ

(8)

感光性混合物中のヒドロキシベングフェノン 縮合生成物の濃度は、比較的広範な範囲内を変 動することができる。この濃度は、該混合物ないしは複写層の全固体含量に対して一般に4~ 20重量を、有利に6~10重量をである。

1,2-ナフトキノンジアジド化合物としては、スルホン酸誘導体、殊に芳香族ヒドロキシ化合物とのエステルが優れている。スルホン酸基は一般にナフタリン核の4-又は5位に存在し、5-スルホン酸誘導体が優れている。適当なナフトキノンジアジドは、公知であり、例えば西ドイツ歯特許第938233号明細書、同

(10)

(9)

特昭昭55-73045(4)

2)

١

本発明による混合物中に含有される感光性でない、水不裕性の、腹形成するアルカリ可分子で、カエノール関胎は、約300~5000の分と、質を有し、フェノール又は健慢フェノールととなったとの紹合によつて得られる。 ひょうれん ブチルフェノール 及び該類似物であるノール、ブチルフェノール及び該類似物であるノールは、ブェノール/ホルムアルデヒド・ノボラック、クレザール/ホルムアルデヒド・ノ

(11)

れたアルミニウム薄板、例えば機械的又は電気 化学的に粗面化されかつ場合によつては陽極酸 化されたか又は化学的に予備処理されたアルミ ニウム薄板が好ましい。

支持体材料の被覆は、自体公知の方法で、例えばロール又は槽を用いる途布によつてか又は 噴霧 又は注入によつて行なわれる。乾燥に基づく 層重 最の適当な範囲は、1.0~3.0 8/m² である。少ない被優物量は、実際に写真感光度を有利なものとするが、膜強度を被少させかの印刷発行部数を減少させる欠点を有する。

感光性複写材料は、露光後に常法で、少量の有機溶剤又は湿潤剤を含有していてもよいアルカリ性水溶液で現像される。この現像は、適当な処理器具中での浸液、刷毛塗り、噴霧によってかあるいは手での刷毛を用いる擦泡によって行なりととができる。

本発明によれば、公知のポジ作業する複写層 に対する明らかな感光度の上昇は、同時に顕著 に複写技術及び印刷技術の欠点なしに選成され ポラツク及びフェノール変性キンレノール/ホルムアルデヒド - ノポラツクである。フェノール機脂の量は、全ての非揮発性成分の約50~90重量多、有利に65~85重量多の範囲内にある。

本発明による混合物は、自体公知の方法でなか充塡剤、染料、顔料、光分解性酸結合剤、例 をは1,2-ナフトキノン-(2)-4-スルホン酸クロリド、及び他の常用の添加剤及び助剤を 含有することができる。

(12)

る、すなわち複写層の耐現像液性、階調、像の コントラスト又は印刷発行部数の低下は、甘受 する必要は) しまはあるない。

٠...

本発明を次の実施例につき詳説する。 例 1

2,3,4-トリヒドロキシーペングフェノン1モルとナフトキノン・(1,2)-ジアジド・(2)-5-スルホン酸クロリド3モルとからなるエステル化生成物 0.73重量部2,2'-ジヒドロキシージナフチル・(1,1')-メタン1モルとナフトキノン・(1,1')-メタン1モルとナフトキノン・(1,2)-ジアジド・(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとからなるエステル化生成物

DIN53181の毛管法による軟化点
105℃~120℃を有するクレザール・ホルムアルデヒド・ノボラツク 5.33重量部ナフトキノン・(1,2)・ジアジド・(2)・4・スルホン酸クロリド 0.17重量部クリスタルパイオレツト(カラーインデツク

0.5 5 重量部

(14)

(13)

特開昭55-73045(5)

機酸二水素ナトリウム(無水) 0.3 重量部・水 9 1 重量部を用いて現像し、この場合解光した値範囲を除去する。こうして製造した印刷版によつてオフセット印刷機で約150000枚の満足な印刷物を得ることができる。

前記のように製造した感光性石版印刷板を、 露光試験グレースケールの下で 5 0 0 0 W の金 属ハロゲン化物ランプを用いて 1 0 3 cmのラン プ距離で 2 5 秒間露光した。最適な露光時間は、 ことで使用される 1 0 段階の網分解グレースケールが酸板を完全に被う値として測定された。 使用された露光試験グレースケールの 濃度 値は、 相前後してそれぞれ 0.1 5 の段階を有している。 最高の濃度値は、第 1 3 段階で 1.9 5 である。

同じ印刷版を、但し2.3,4-トリヒドロキシーペンプフェノンとホルムアルデヒドとの縮合生成物の添加なしに同じ庸厚及び同じ支持材料で、しかも同じ試験条件下に製造する場合、使用される10段階の露光グレースケールが現

(16)

ス番号 4 2 5 5 5) 0.0 6 重量部 及び 以下に記載した 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ - ペンプフェノンとホルムアルデヒドとの縮合 生成物 0.6 8 重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

4 0 重量部

テトラヒドロフラン 5 0 重量部 及び 酢酸プチル 1 0 重量部 からなる必削合物に必かす。

との格核を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウムシートを被**模**

する。 との場合、 乾燥物質の層重量は 2.3 g / m² である。

印刷版を製造するには、こうして得られた印 刷板を透明ポジの下方で観光し、公知方法で次 の溶液:

メタ珪酸ナトリウム・9H₂O 5.3 重量部 オルト燐酸三ナトリウム・1 2 H₂O

3.4 重量部

٠.٠

(15)

像される印刷版を完全に優り露光時間は 4 4 秒である。 従つて、感光度は、 2 . 3 . 4 - トリヒドロキシ - ベンダフエノングホルムアルデヒド縮合生成物を複写暦に添加することによつて約768上昇させることができた。

本発明の他の顕著な利点は、 核縮合生成物の 添加によつて印刷発行部数も、 分離印刷の間の 印刷技術的挙動、 例えば水流も、 他の複写技術 的性質、 例えば階調、 像のコントラスト及びな かんずくアルカリ性現像液に対するステンシル の耐蝕膜も、 不利に影響を受けることがないこ とである。

ヒドロキシペンザフエノン/ホルムアルデヒド語合生成物の製造は、フエノール/ホルムアルデヒド・ノポラツクの製造と同様に行なわれる。例1で使用された2、3、4・トリヒドロキシーペンザフエノンとホルムアルデヒドとの低分子反応生成物は、過剰のホルムアルデヒド 裕液(38乗量多)中の2、3、4・トリヒドロキシーペンザフェノンの裕液を1n塩酸の存

在下で80℃~100℃に加熱することによつ て比較的簡単に得られる。

...

メチレン架橋によつて互いに結合した2個のヒドロキンペンプフェノン基からなる縮合生成物は、比較的短時間後に反応溶液から純粋な形で生じる。メタノールから再結晶させると、該縮合生成物は223℃で溶験する。

次の実施例では、感光度の上昇に関して例 1 と同様の結果が得られる。判明した短時間の露 光時間は、それぞれヒドロキシベンザフェノン /ホルムアルヂヒド縮合生成物の添加なしの相 当する複写層と比較して記載されている。

全ての比較実験は、それぞれ例1と同様の試験条件下で実施された。絶対露光時間は、明らかにランプの型及びランプの距離に応じて変更可能である。また、次の各実施例の場合も例1と同様一層短かい露光時間にも拘らず印刷板の印刷技術的及び複写技術的欠点は確認されない。全ての実施例において、少なくとも100000枚刷りの発行部数を得るととができる。

(18)

例 2

ナフトキノン - (1,2) - ジアジド - (2) - 4 - スルホン酸の4 - (α,α - ジメチル -ペンジル) - フエニルエステル

0.880重量部、

2,2'-ジヒドロキシ-ジナフチル-(1,1')-メタン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物

0.437重量部、

例1に記載されたノポラック

5.300重量部、 ナフトキノン・(1,2)-ジアジド・(2) -4-スルホン酸クロリド 0.200重量部、 2,3,4,4'-テトラヒドロキシ・ペン プフエノンとホルムアルデヒドとの重縮合生成 物 0.640重量部及び

クリスタルパイオレツト 0.062重量部を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

(19)

- ジアジド・(2) - 5 - スルホン酸クロリド
2 モルとのエステル化生成物 1.4 0 重量部、例1に記載されたノボラック 5.3 2 重量部、クリスタルパイオレット 0.0 6 重量部、ナフトキノン・(1,2) - ジアジド・(2)
- 4 - スルホン酸クロリド 0.18 重量部及び2、4、4′-トリヒドロキシ・ペンテフェノンとホルムアルデヒドとの重縮合生成物

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

4 0 重量部、

テトラヒドロフラン 50重量部及び

能酸プチル 8 重量部からなる格剤混合物に裕かす。

との溶液を用いて、電気化学的に租面化され かつ陽極酸化されたアルミニウム薄板を被覆す

露光時間:24秒

.ベンザフェノン/ホルムアルデヒド縮合生成

0.5 6 重量部

特開昭55-73045(6) 4 0 重量部、

テトラヒドロフラン

酢酸プチル

40重量部 及び

8 重常部

からなる俗剤混合物に俗かす。

この格液を用いて、電気化学的に租面化されかつ陽極酸化されたアルミニウムシートを被優する。

嬉光時間: 29秒

ヒドロキシベンプフェノン/ホルムアルデヒ ド縮合生成物を添加しない場合、露光時間は 4 4 秒 である。

2,3,4,4'-テトラヒドロキシ・ペンプフェノンとホルムアルデヒドとの縮合生成物は、例1の記載と同様にフェノール成分と過剰のホルムアルデヒドとの反応によつて製造される。該反応生成物は、種々の縮合度を有する同族体の樹脂状混合物である。

(R) 2

2 , 4 - ジヒドロキシ - 3 , 5 - ジプロム -ベンザフエノン 1 モルとナフトキノン - (1,2)

(20)

物を添加しない場合露光時間は35秒である。 681 4

٠.

2,3,4-トリヒドロキン・ベンザフェノン1モルとナフトキノン・(1,2)・ジアジド・(2)・5・スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物 1.2 6 重量部、

2,2'-ジヒドロキシ-ジナフチル-(1,1')-メタン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物

0.700重量部、

例1に記載されたノポラツク

4.9 0 5 重量部、

スダンエロー 0 G N (カラーインデックス番 号 1 1 0 2 1) 0.0 5 5 重量部及び

2 , 4 - ジヒドロキシ - ペンザフエノンとホ ルムアルデヒドとの重縮合生成物

0.600重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

(21)

(22)

4 0 重量部、

テトラヒドロフラン

50重量部 及び

酢酸プチル

からなる格削混合物に格かす。

この密液を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウムシートを被優 する。

露光時間: 21秒

ジヒドロキシ・ペンパフェノン/ホルムアル デヒド縮合生成物を添加しない場合露光時間は 35秒である。

例 5

2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ - ベンザフエノン 1 モルとナフトキノン - (1 , 2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホン酸クロリド 3 モルとのエステル化生成物 0.7 6 0 重量部、2 , 2′ - ジヒドロキシ - ジナフチル - (1, 1′) - メタン 1 モルとナフトキノン - (1 , 2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホン酸クロ

(23)

リド2モルとのエステル化生成物 .

この密液を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウム薄板を被**優す** る。

露光時間:23秒

例 6

2 , 4 - ジェドロキシ・ペンザフエノン1モルとナフトキノン - (1 , 2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホン酸グロリド2モルとのエステル化生成物 0.8 9 3 重量部、

2,2'-ジェドロキシ-ジナフチル-(1,1')-メタン1モルとナフトキノン-(1,2)-ジアジド・(2)-5-スルホン酸クロリド2モルとのエステル化生成物

0.4 4 6 重量部、

例1に記載されたノヤラツク

5.3 2 0 重量部、

クリスタルパイオレツト 0.0 6 1 重量部、

特開昭55--73045(7) 0.6 4 0 重量部、

軟化点 1 1 2 ℃~ 1 1 8 ℃のフェノール/ホルムアルデヒド - ノポラツク(フェノール含有・量 1 4 重貴多)
 4.7 5 0 重量部、ポリピニルプチラール
 0.1 5 5 重量部、スダンエローGGN(カラーインデツクス番号11021)

クリスタルパイオレツト塩基

0.136重量部、

燐酸・トリス・(2・クロル・エチル)・エステル0.550重電部及び2、3、4・トリヒドロキシ・ペングフェノンとホルムアルデヒドとの紹合生成物

0.690重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル 4 0 重量部、 テトラヒドロフラン 5 0 重量部及び 酢酸プチル 1 0 重量部

からなる俗剤混合物に俗かす。

(24)

ナフトキノン・(1,2)-ジアジド・(2)
- 4 - スルホン酸クロリド 0.199重量部及び
2,4,6-トリヒドロキシ・ペンプフエノ
ンとホルムアルデヒドとの重縮合生成物

0.600重量部

を、

エチレングリコールモノメチルエーテル

40重量部、

テトラヒドロフラン 50重量部 及び

酢酸プチル

10重量部

からなる格剤混合物に溶かす。

との溶液を用いて、電気化学的に粗面化され かつ陽極酸化されたアルミニウム薄板を被**受**す る。

露光時間:27秒

トリヒドロキシ・ペンザフェノン/ホルムアルデヒド縮合生成物を添加しない場合には、 35秒の露光時間が得られる。

例 7

2,3,4-トリヒドロキシーペングフェノ

(26)

لنغت

特別昭55-73045 (8)

酢酸プチル

8 重量部

からなる溶剤混合物に溶かす。

との溶液を用いて、針金プラシで機械的に粗 面化されたアルミニウムシートを被覆する。

露光時間:20秒

トリヒドロキシ・ペングフェノン/ホルムア ルデヒド縮合生成物を添加しない場合、露光時間は37秒である。

代理人 弁護士 ローランド・ゲンデルホ

法符

リド2モルとのエステル化生成物 0.4 9 重量部、

例1に記載されたノポラツク

ン 1 モルとナフトキノン‐(1,2)‐ジアジ

ド-(2)-5-スルホン酸クロリド2モルと

のエステル化生成物 0.871重量部、

1')-メタン1モルとナフトキノン‐(1.

2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホン酸クロ

2,2'-ジェドロキシ-ジナフチル-(1,

5.4 4 重量部、

スダンエロー G G N (カラー インデックス番 引 1 0 2 1) 0.0 4 6 重量部、

クリスタルパイオレツト 0.0 7 3 重量部及び 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシ - ペングフェノ ンとホルムアルデヒドとの縮合生成物

0.600重倍部

を

エチレングリコールモノメチルエーテル

35重量部、

テトラヒドロフラン

45重量部 及び

(27)

(28)